文章编号：1000-8608(2009)06-0800-06

用活性炭吸附除去和回收废气中丙烯酸甲酯

王新平*， 张 宝， 刘志广

（大连理工大学 精细化工国家重点实验室，辽宁 大连 116012）

摘要： 考察了不同平衡浓度和吸附温度下丙烯酸甲酯在3种活性炭(AC、Y2、C5)上的吸附情况及水蒸气存在对吸附的影响.研究表明，丙烯酸甲酯在这些活性炭上的吸附平衡数据均可较好地用Langmuir-Freundlich方程描述；在313 K和丙烯酸甲酯平衡体积分数为149×10^{-6}～$3\ 412\times10^{-6}$时，活性炭AC均有最大的平衡吸附量.而当丙烯酸甲酯的体积分数低于149×10^{-6}时，活性炭Y2在该温度下有最大的平衡吸附量.该结果与AC有丰富的微孔和中孔，Y2有较小的平均孔径密切相关.在该温度下，吸附质穿透定量活性炭床层所需时间的对数与其入口浓度的对数呈较好的线性关系.在相对湿度低于40%时，丙烯酸甲酯在活性炭上的饱和吸附量不小于干燥条件下的93%.活性炭吸附剂的再生和吸附于活性炭上丙烯酸甲酯的回收在453 K下即可较好实现.活性炭AC对丙烯酸甲酯的吸附性能经过6次吸附(313 K)/脱附(573 K)循环使用未发现变化.

关键词： 丙烯酸甲酯；吸附；回收；活性炭；再生；穿透曲线

中图分类号： TQ028.15 **文献标志码：** A

0 引 言

丙烯酸甲酯(MA)是塑料、树脂、涂料、浆料等行业的重要单体和中间体.该化合物沸点低，易挥发，有辛辣气味并具有催泪性，令人恶心，在生产和使用过程中极易造成环境污染和危害人体健康.因此，由丙烯酸甲酯所形成的有机废气必须进行有效的处理.近年来，虽然工业有机废气的处理方法已有很多，如催化氧化法、冷凝法、吸收法、吸附法等[1,2]，但由于这些工业废气中所含的有机物种类、浓度及其处理要求千差万别，适宜的处理方法和条件相差甚大.丙烯酸甲酯的处理方法主要有生物降解[3]、光催化氧化降解[4,5]和吸附法[6].生物降解和气相光催化氧化降解是通过生物和光化学的方法将丙烯酸甲酯分解成无毒物质，相应降解所用的时间长，工艺复杂.吸附法是在一定温度和压力下，将含丙烯酸甲酯的有机废气通过一定的吸附剂使废气中的丙烯酸甲酯通过吸附除去，在工艺上存在较大的优势.但是，迄今为止，可提供于丙烯酸甲酯吸附去除的应用基础研究结果还很少，尚不能为实际应用提供足够的参考.

本文研究丙烯酸甲酯在3种不同活性炭上的平衡吸附及不同平衡浓度下丙烯酸甲酯在活性炭上的动态吸附行为，考察吸附温度和水蒸气存在对丙烯酸甲酯在活性炭上的穿透时间和吸附量的影响，以给出适合于不同应用条件的活性炭吸附剂.在研究中，特别考虑到当丙烯酸甲酯处于低浓度，以及废气中存在一定水汽时吸附去除丙烯酸甲酯的实际应用情况.此外，由于丙烯酸甲酯的价格较高，本文还研究吸附于吸附剂上的丙烯酸甲酯的回收以及吸附剂的多次重复使用情况.

1 实验部分

1.1 吸附剂及吸附质

椰壳活性炭AC、Y2购于北京光华木材厂，煤质活性炭C5由山西煤化所友情提供.使用前用分样筛选取20～40目的3种活性炭颗粒，在393 K下干燥4 h，保干冷却后定量称取放置待用.

丙烯酸甲酯(分析纯)为天津市科密欧化学试剂开发中心生产，其蒸气用高纯氮稀释至一定浓

收稿日期： 2008-01-13； **修回日期：** 2009-09-23.
作者简介： 王新平*(1958-)，男，教授，博士生导师，E-mail：dllgwxp@dlut.edu.cn.

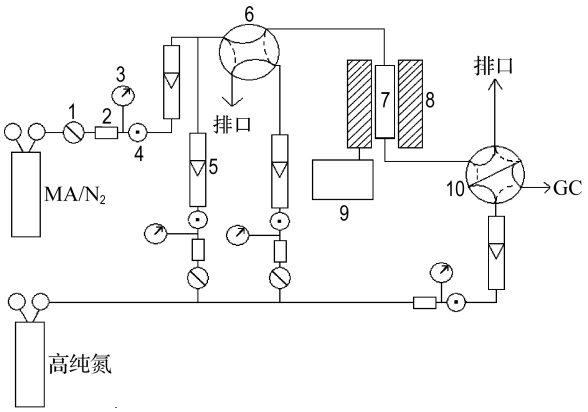
度于钢瓶中作为模拟丙烯酸甲酯的有机废气使用.

1.2　活性炭的孔结构表征

活性炭的孔结构表征在美国麦克仪器公司生产的 Micromeritics ASAP2020M 比表面和孔容测定仪上以 N_2 为吸附质在 77 K 下进行. 测试前活性炭样品在 673 K 条件下脱气 1 h.

1.3　丙烯酸甲酯的吸附/脱附

丙烯酸甲酯吸附和脱附研究在自制反应装置(图 1)上进行. 吸附前将作为吸附剂的活性炭 0.07 g 装于石英吸附管中,在 N_2 气流中于 393 K 处理 1 h,然后降至指定的温度进行丙烯酸甲酯的吸附. 丙烯酸甲酯的入口浓度通过改变高纯氮和浓度较高丙烯酸甲酯气体的流量来调节,吸附前通气 40 min 使两路气体流速稳定并混合均匀. 研究水蒸气存在对吸附的影响时,将高纯氮气体通过一定温度的水,再与丙烯酸甲酯/N_2 混合. 吸附起始的准确时间由旋转前置四通阀将丙烯酸甲酯混合气体(总流速为 60 mL·min^{-1})导入吸附管开始. 吸附管出口处的丙烯酸甲酯浓度用气相色谱(氢火焰检测器,无分离柱)跟踪记录. 丙烯酸甲酯的饱和吸附量由其出口浓度不再变化时计算得到.



1 截止阀; 2 稳压阀; 3 压力表; 4 稳流阀; 5 流量计; 6 四通阀; 7 石英反应器; 8 电加热炉; 9 温控仪; 10 六通阀

图 1　吸附-脱附研究装置示意图

Fig. 1　The scheme of setup for studying adsorption and desorption

丙烯酸甲酯的程序脱附曲线测定在同一装置上进行. 经饱和吸附丙烯酸甲酯后的活性炭以 N_2 (30 mL·min^{-1})吹扫至丙烯酸甲酯流出浓度基本不变后,用 GC 记录丙烯酸甲酯在 313～573 K 以 7 K·min^{-1}程序升温的脱附曲线.

2　结果和讨论

2.1　三种活性炭上的孔结构

77 K 下 N_2 在 3 种活性炭上的吸附-脱附等温线如图 2 所示. N_2 在 AC 上的吸附等温线为 II 型,在相对压力(p/p_0)较高(>0.4)的区域出现较大的 N_2 滞留回环,这表明该活性炭具有较多的中孔. 另一方面,N_2 在 Y2 上的吸附等温线近似于 Langmuir 型等温线,所给出的 N_2 滞留回环极小,表明 N_2 在 Y2 上的吸附近似于单层吸附,即 Y2 缺乏中孔.

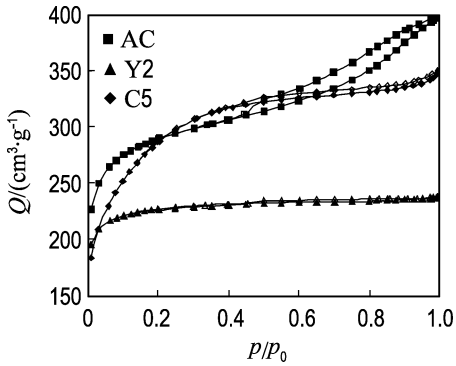


图 2　77 K 下 N_2 在 3 种活性炭上的吸附-脱附等温线

Fig. 2　Adsorption-desorption isotherms of N_2 on three kinds of activated carbons at 77 K

表 1 给出了将上述活性炭吸附-脱附数据采用 BJH 法计算所得总孔体积(V_t)和通过 t-曲线法计算所得微孔体积(V_m)等孔结构数据.

表 1　活性炭的物理性质

Tab. 1　Physical properties of activated carbons

活性炭	S_{BET}/(m^2·g^{-1})	V_t/(cm^3·g^{-1})	S_m/S_{BET}	V_m/V_t	$\bar{d}$/nm
AC	985	0.61	0.68	0.51	2.5
Y2	759	0.37	0.85	0.81	1.9
C5	1 017	0.53	0.27	0.32	2.1

2.2　丙烯酸甲酯在不同活性炭上的吸附等温线

313 K 下丙烯酸甲酯在 3 种活性炭上的吸附等温数据如图 3 所示. 丙烯酸甲酯平衡体积分数为 149×10^{-6}～$3\ 412\times10^{-6}$ 时,3 种活性炭上丙烯酸甲酯的吸附等温线均为 I 型,表明该平衡浓度范围内丙烯酸甲酯在活性炭上无中孔凝聚吸附现象.

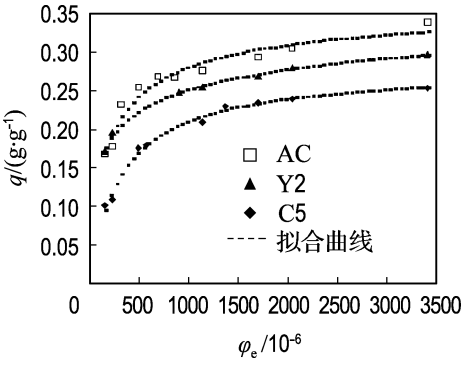


图 3 313 K 下丙烯酸甲酯在活性炭上的吸附等温线

Fig. 3 MA adsorption isotherms on three activated carbons at 313 K

与 Y2 和 C5 相比，AC 在 $\varphi_e = 149\times10^{-6}\sim 3\ 412\times10^{-6}$范围内达到吸附平衡时均具有更大的丙烯酸甲酯吸附量. 在丙烯酸甲酯平衡体积分数为 149×10^{-6}时，Y2 和 AC 具有大致相同的饱和吸附量(0.17 g·g^{-1}). 由吸附等温线变化趋势可推测，当丙烯酸甲酯平衡体积分数低于该值时，Y2 对丙烯酸甲酯的平衡吸附量将高于 AC. 用 Origin 软件按 Langmuir-Freundlich 方程 $q = q_e \frac{(bc)^{1/n}}{1+(bc)^{1/n}}$ 拟合这些吸附等温数据，得到了拟合程度非常好的吸附等温线. 其中二乘回归因子 R^2 最小的 AC 也为 0.954，且其数据点散落于拟合曲线左右. 这些吸附等温线的相应数据如表 2 所示.

表 2 Langmuir-Freundlich 方程的拟合数据

Tab. 2 Parameter values of the Langmuir-Freundlich equations

活性炭	b	$1/n$	R^2
AC	0.005 2	0.69	0.954
Y2	0.002 8	0.39	0.996
C5	0.003 2	0.93	0.990

C5 在 Langmuir-Freundlich 方程中给出的指数因子 $1/n$(表征吸附接近 Langmuir 吸附的程度)为 0.93，在这 3 种活性炭中最大. 这表明丙烯酸甲酯在该活性炭上的吸附强度最均一. 因该值接近于 1，可以认为在该活性炭上的吸附基本为 Langmuir 吸附. Y2 的 $1/n$ 最小，仅为 0.39，表明该活性炭上丙烯酸甲酯的吸附强度最不均匀. 在活性炭 Y2 上，吸附的丙烯酸甲酯约有 0.15 g·g^{-1}处于很强的吸附点位上. 这可由图 3 所示的吸附等温线上平衡浓度零区附近有较大的丙烯酸甲酯吸附量这一结果得到合理推测. 表 2 中 b 表征的数据表明丙烯酸甲酯的平均吸附强度以 AC 最大.

以上结果表明，AC 活性炭比较适合丙烯酸甲酯平衡浓度较高时的吸附，而 Y2 则比较适合丙烯酸甲酯平衡浓度较低时的吸附.

2.3 丙烯酸甲酯在 AC 和 Y2 活性炭吸附床层上的穿透曲线

图 4 为 313 K 下丙烯酸甲酯在 AC 和 Y2 活性炭上的吸附穿透曲线. 在各入口体积分数下，丙烯酸甲酯在 Y2 活性炭上的穿透曲线与在活性炭 AC 上的相应吸附情况相比均具有较小的斜率，这意味着丙烯酸甲酯在 Y2 活性炭的微孔中比在 AC 中存在相对较大的扩散阻力. 该较大扩散阻力应来自 Y2 活性炭较丰富的微孔和相对缺乏的中孔. 丙烯酸甲酯在这些微孔中扩散速度较慢，从而使得其在 Y2 活性炭上的吸附穿透曲线具有相对较小的斜率. 另一方面，由于活性炭 Y2 存在的较小的平均孔径，在较低的丙烯酸甲酯平衡体积分数下具有比 AC 更大的吸附量.

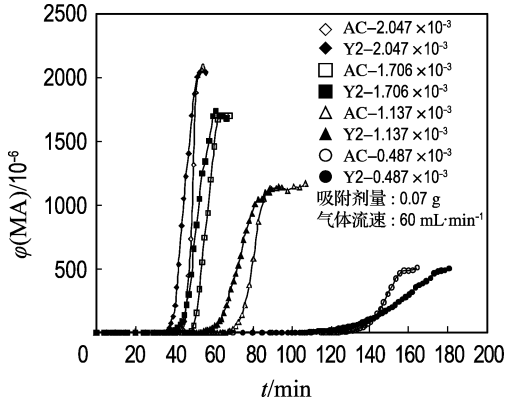


图 4 313 K 下不同体积分数的丙烯酸甲酯在 AC 和 Y2 吸附剂床层中的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves of MA with different concentration on AC and Y2 at 313 K

将穿透时间(定义为吸附气体穿过吸附剂床层后所含丙烯酸甲酯的体积分数达到入口体积分数的 1%时所需的时间 t_b)取对数对丙烯酸甲酯入口体积分数(φ_e)的对数作图，在 AC、Y2、C5 上均得到了很好的线性关系，如图 5 所示. 在较高体积分数下，丙烯酸甲酯在活性炭 AC 上的穿透时间最长. 由于 Y2 具有最大的斜率，当丙烯酸甲酯

的入口体积分数降低至 149×10^{-6} 时，AC、Y2 的相应曲线出现交叉. 这些线性关系可分别用下述关系式描述：

在 AC 上为

$$\lg(t_b/\mathrm{min})=-0.759\,9\lg(\varphi_e/10^{-6})+4.152\,9\quad(R^2=0.999\,4)\qquad(1)$$

在 Y2 上为

$$\lg(t_b/\mathrm{min})=-0.805\,3\lg(\varphi_e/10^{-6})+4.258\quad(R^2=0.991\,9)\qquad(2)$$

在 C5 上为

$$\lg(t_b/\mathrm{min})=-0.627\,3\lg(\varphi_e/10^{-6})+3.608\,6\quad(R^2=0.998\,2)\qquad(3)$$

由这些关系式，可直接得到相应 0.07 g 活性炭上不同丙烯酸甲酯入口体积分数下的穿透时间.

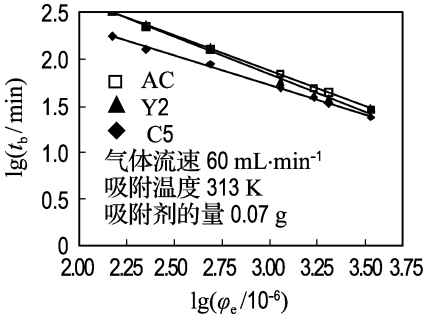


图 5　lg (t_b/min) 与 lg ($\varphi_e/10^{-6}$) 的关系

Fig. 5　Corelation between lg (t_b/min) and lg ($\varphi_e/10^{-6}$)

2.4　水蒸气对丙烯酸甲酯吸附的影响

为给出接近实际应用的更多数据，研究了水蒸气的存在对丙烯酸甲酯在活性炭上吸附的影响. 在相对湿度(H_r)为 0、23%、40%时，在活性炭 AC 上丙烯酸甲酯的穿透曲线如图 6 所示. 当吸附气体中有水蒸气存在时，丙烯酸甲酯在活性炭 AC 上的穿透时间有所缩短. 如在 313 K、丙烯酸甲酯入口体积分数为 $2\,047\times10^{-6}$ 下，当相对湿度由 0 增加到 40%时，AC 活性炭对丙烯酸甲酯的平衡吸附量仅由 0.30 g·g^{-1} 减少到 0.28 g·g^{-1}，这相当于干燥吸附条件下平衡吸附量的 93%. 该结果表明，水蒸气对丙烯酸甲酯在活性炭上吸附虽有一定的抑制作用，但相应影响作用并不显著.

丙烯酸甲酯和水互不相溶，吸附气体中水蒸气的存在对丙烯酸甲酯在活性炭上吸附的抑制作用可以理解为有水蒸气存在时，水分子与活性炭表面的极性官能团作用发生吸附，使活性炭内孔表面极性化，从而影响活性炭对丙烯酸甲酯的吸附.

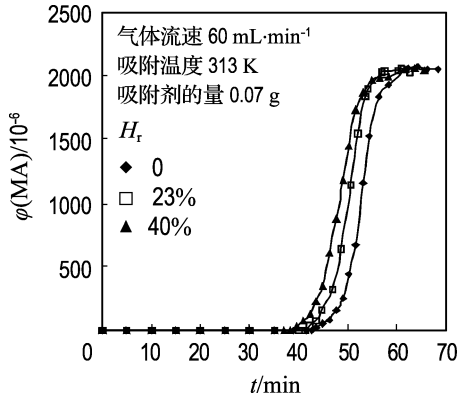


图 6　不同相对湿度下丙烯酸甲酯在 AC 上的穿透曲线

Fig. 6　Breakthrough curves of MA on AC at various relative humidities

2.5　温度对丙烯酸甲酯吸附的影响

图 7 给出了不同吸附温度下，丙烯酸甲酯入口体积分数为 $1\,706\times10^{-6}$ 时其在活性炭 AC 上的饱和吸附量. 在 283～313 K 范围内，相应定压条件下丙烯酸甲酯在 AC 上的饱和吸附量随吸附温度的升高而略有降低，表明丙烯酸甲酯在活性炭上的吸附为放热过程. 在 283 K，其饱和吸附量为 0.37 g·g^{-1}，当吸附温度上升到 313 K 时，其饱和吸附量仍可达到 0.29 g·g^{-1}. 温度对丙烯酸甲酯在活性炭上吸附的影响，还可由这些活性炭吸附丙烯酸甲酯达饱和后，在 N_2 气流中(30 mL·min^{-1})程序升温(7 K·min^{-1})加热解吸的实验研究给出.

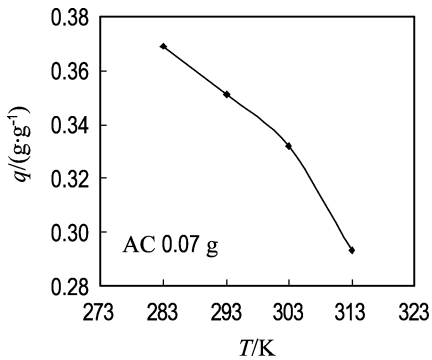


图 7　不同吸附温度下丙烯酸甲酯在 AC 上的平衡吸附量

Fig. 7　Adsorption amount of MA on AC at various temperatures

丙烯酸甲酯在 3 种活性炭上的程序升温脱附曲线如图 8 所示. 在 3 种活性炭上,丙烯酸甲酯均在 393～423 K 附近达到其最大脱附量. 与另外两活性炭相比,吸附在 Y2 上的部分丙烯酸甲酯在相对较高的温度脱附,该结果与 Y2 在较低的平衡分压下对丙烯酸甲酯的平衡吸附量比另外两活性炭较大具有很好的一致性. 这些结果均表明在活性炭 Y2 上存在着一些较强的吸附点位,从而形成对丙烯酸甲酯的较强吸附. 图 8 还表明,在温度高于 323 K(低于 393 K)时,丙烯酸甲酯在 3 种活性炭上的平衡吸附量随温度的升高按近 $k(\Delta T)^2$的比率迅速减小(其中 k 约为 8×10^{-5} K^{-2},ΔT 为由 323 K 起始的温度提高值). 在 453 K 附近由于丙烯酸甲酯在 3 种活性炭上的脱附量均已达到 80%以上,可以认为加热至 453 K 即可对吸附于相应活性炭上的丙烯酸甲酯进行回收和活性炭吸附剂的再生.

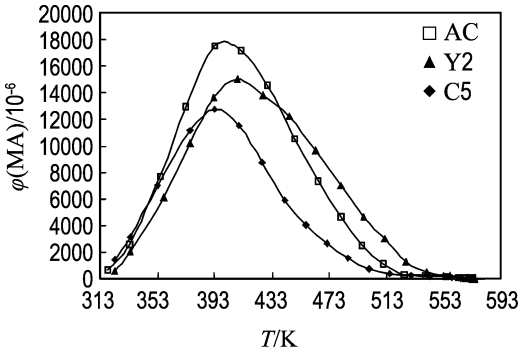


图 8 3 种活性炭上丙烯酸甲酯的程序升温脱附曲线(气体流速 30 mL·min^{-1})

Fig. 8 Temperature programmed desorption curves of MA on AC, Y2 and C5 with flow rate of 30 mL·min^{-1}

2.6 循环吸附

图 9 给出了 313 K 下丙烯酸甲酯在入口体积分数为 $1\ 706\times10^{-6}$时在新鲜活性炭 AC 上的饱和吸附量以及在 573 K 脱附后再吸附的相应饱和吸附量随吸附-脱附循环次数 N 的变化情况. 6 次循环吸附-脱附的研究结果表明,该活性炭吸附剂对丙烯酸甲酯的吸附能力非常稳定,在相同吸附条件下的丙烯酸甲酯饱和吸附量基本不变. 同时,比较吸附结果(吸附曲线)和脱附结果(程序升温脱附曲线)发现,吸附在活性炭上的丙烯酸甲酯可完全脱除,活性炭作为吸附剂可以反复循环使用.

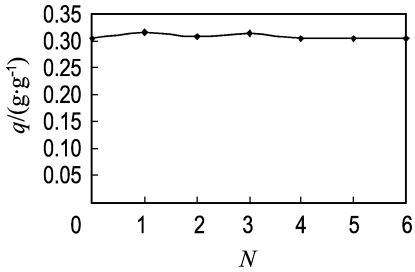


图 9 313 K 下丙烯酸甲酯在活性炭 AC 上连续多次吸附-脱附循环后的饱和吸附量

Fig. 9 Adsorption amount of MA on AC at 313 K after different adsorption-desorption cycles

3 结 论

Langmuir-Freundlich 方程能较好地描述丙烯酸甲酯在 3 种活性炭上的平衡吸附数据. 在 313 K,丙烯酸甲酯平衡体积分数低于 149×10^{-6} 时,Y2 有相对较高的饱和吸附量;在平衡体积分数为 149×10^{-6}～$3\ 412\times10^{-6}$时,AC 对丙烯酸甲酯的平衡吸附量最大. 通过比较活性炭的微孔结构与吸附性能的关系发现,Y2 具有丰富的微孔,中孔相对较少,因而在丙烯酸甲酯入口浓度较低时可给出最大的平衡吸附量;活性炭 AC 不仅微孔较多,且含有较多的中孔,使其具有良好的快速吸附性能. 水蒸气的存在对丙烯酸甲酯在活性炭上吸附虽有一定的抑制作用,但相应的影响作用并不显著. 在相对湿度为 40%时的饱和吸附量仍可达到干燥吸附条件下的 93%. 在 283～313 K,丙烯酸甲酯在活性炭 AC 上的饱和吸附量随吸附温度的升高略有降低. 将吸附丙烯酸甲酯后的活性炭在 N_2 中加热至 453 K 即可对丙烯酸甲酯进行回收和实现活性炭再生. 6 次循环吸附-脱附研究结果表明,活性炭 AC 对丙烯酸甲酯的吸附能力非常稳定.

参考文献:

[1] RUHL M J. Recover VOCs via adsorption on activated carbon [J]. **Chemical Engineering Progress**, 1993, **89**(7):37-41

[2] RUDDY E N, CARROLL L A. Select the best VOC control strategy [J]. **Chemical Engineering Progress**, 1993, **89**(7):28-35

[3] STAPLES C A, MURPHY S R, MCLAUGHLIN J

E, *et al*. Determination of selected fate and aquatic toxicity characteristics of acrylic acid and a series of acrylic esters [J]. **Chemosphere**, 2000, **40**(1):29-38

[4] D'HENNEZEL O, OLLIS D F. Trichloroethylene-promoted photocatalytic oxidation of air contaminants [J]. **Journal of Catalysis**, 1997, **167**(1):118-126

[5] TERUEL M A, LANE S I, MELLOUKI A, *et al*. OH reaction rate constants and UV absorption cross-sections of unsaturated esters [J]. **Atmospheric Environment**, 2006, **40**(20):3764-3772

[6] 王凤松,王家荣,李　军,等. 丙烯腈和丙烯酸甲酯在活性炭上的吸附平衡[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, **20**(4):367-371

Elimination and recovery of methyl acrylate from waste gas by adsorption/desorption on activated carbons

WANG Xin-ping*, ZHANG Bao, LIU Zhi-guang

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: The adsorption of methyl acrylate (MA) on three kinds of activated carbons (AC, Y2, C5) was investigated to evaluate its dependency on initial concentration of the adsorbate, temperature and relative humidity. The experimental results obtained at adsorption equilibrium conditions can be described well by Langmuir-Freundlich equation. The saturated adsorption amount of MA on the AC at 313 K is always the highest among those obtained on the three activated carbons when the initial concentration of MA ranges from 149×10^{-6} to $3\ 412\times10^{-6}$ in volume ratio. Nevertheless, when the MA concentration is lower than 149×10^{-6}, Y2 gives the maximum adsorption amount at equilibrium. The pore properties of activated carbons have much effect on their adsorption capacity. The adsorption capacity of AC and Y2 at different conditions can be well associated with their specific pore structure. A linear correlativity in logarithm between initial concentration of the adsorbate and the 1% breakthrough time at 313 K was obtained over the activated carbons. The results indicate that more than 93% of the adsorption capacity can remain when the adsorption of MA on AC is conducted at the conditions with the relative humidity of 40%. The regeneration of activated carbon and the recovery of the MA can be performed by heating the absorbent to 453 K after adsorption. No change in adsorption capacity can be observed after the adsorption (313 K)-desorption (573 K) is cycled for six times.

Key words: methyl acrylate; adsorption; recovery; activated carbon; regeneration; breakthrough curve